

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/72940 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 39/04, D21H 27/08, B01J 41/16** (74) Anwalt: TRAGSDORF, Bodo; Heinrich-Heine-Strasse 3, D-06844 Dessau (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04589 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2000 (20.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 24 435.9 28. Mai 1999 (28.05.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FÜR TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH [DE/DE]; Chemiapark Bitterfeld-Wolfen, Areal B, Hauptstrasse 4, D-06766 Wolfen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): PIESCHEL, Friedemann [DE/DE]; Greppiner Strasse 10, D-06766 Wolfen (DE). LANGE, Eckehard [DE/DE]; Kiefernweg 28, D-06846 Dessau (DE). KNIELING, Michael [DE/DE]; Legiendamm 4, D-10179 Berlin (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILTERS CONSISTING OF FILTER PAPER OR PAPER-TYPE NONWOVEN MATERIAL

(54) Bezeichnung: FILTER AUS FILTERPAPIER ODER PAPIERARTIGEM VLIESTOFF

(57) Abstract: The invention relates to filters consisting of filter paper or paper-type nonwoven material. Said filters consist partially or completely of fibrous material containing cellulose. The aim of the invention is to eliminate the disadvantages of the prior art by providing filters which are characterized by an excellent filtering capacity and which are also able to absorb and bind unwanted impurities or accompanying substances in the filter medium. To this end, the cellulose-containing material used for the inventive filter is at least partially carbamided with urea and phosphorylated with phosphoric acid or ammonium phosphate until a nitrogen content in the form of carbamide groups of 1 to 4 % and a phosphorous content of 3 to 8 % is reached. The invention also relates to a suitable method for producing the inventive filters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Filter aus Filterpapier oder aus papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik, sollen Filter geschaffen werden, die sich durch eine hohe Filterkapazität auszeichnen und zusätzlich noch in der Lage sind, unerwünschte Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium aufzunehmen und zu binden. Als Lösung wird ein Filter vorgeschlagen, bei dem das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % und einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 %. Ferner wird ein geeignetes Herstellungsverfahren vorgeschlagen.

WO 00/72940 A1

Beschreibung

Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff

5

Die Erfindung betrifft Filter aus Filterpapier oder aus papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen.

- 10 Filterpapier ist aus Zellstoff, Kunststoff- oder Glasfasern hergestelltes Papier für die Filtration in Haushalt, Technik und für Analysen. Papierartige Vliesstoffe sind Verbundstoffe aus faserförmigem cellulosehaltigem Material. Aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff werden z.B. Filtertüten oder durch Wickeln oder Falten Filterpatronen hergestellt. Die so hergestellten Filter werden nach einmaligem
- 15 Gebrauch weggeworfen. Bei den als Wegwerfartikel zur Anwendung kommenden Filtern ist es erstrebenswert, daß diese aus Umweltschutzgründen biologisch abbaubar sind. Dies wird aber nur erreicht, wenn die Filter ausschließlich aus Cellulose bestehen.

- Im allgemeinen dienen Filter zum Abtrennen von Feststoffpartikeln von Gasen oder
- 20 Flüssigkeiten. Insbesondere bei der Filtration wäßriger Medien ist es jedoch häufig erstrebenswert, auch bestimmte Ionen mit abzutrennen, entweder um einen zusätzlichen Reinigungseffekt zu erzielen, oder eine Anreicherung im Filterpapier zu erzielen. Das betrifft besonders toxische Schwermetalle sowie Härtebildner im Trinkwasser und die Konzentrierung von Metallspuren aus größeren Wasserproben
- 25 zur einfacheren analytischen Erfassung.

- Bisher sind keine Fasern für Filtermaterialien bekannt, die einerseits eine ausreichende Kapazität zur Aufnahme von Härtebildnern aufweisen, um bei üblichen Wasserhärten eine nennenswerte Verbesserung bei der Getränkebereitung zu leisten und andererseits Schwermetalle hinreichend fest zu binden, um bei den möglichen
- 30 geringen Konzentrationen eine merkliche Geschmacksverbesserung zu bewirken. Handelsübliche Systeme zur Verbesserung der Trinkwasserqualität haben daher als Kernstück eine mit Ionenaustauschern gefüllte Patrone. Derartige Patronen bringen aber bekanntlich Probleme durch die Vermehrung von Keimen, wenn das wasser-gefüllte System nicht durchströmt wird und belasten die Umwelt durch ihr nur
- 35 unvollständig zu realisierendes Recycling.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff zu schaffen, die sich durch eine hohe Filterkapazität auszeichnen und

zusätzlich in der Lage sind, unerwünschte Fremd- oder Begleitstoffe im Filtermedium, wie z.B. Härtebildner oder Schwermetalle, aufzunehmen und zu binden. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung geeignete Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter zu schaffen.

5

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Die Merkmale zu den vorgeschlagenen Verfahrensweisen zur Herstellung der Filter sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 13.

- 10 Die Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff bestehen teilweise oder vollständig aus faserförmigem cellulosehaltigem Material. Durch eine spezielle Behandlung des cellulosehaltigen Materials, entweder vor oder nach der Herstellung des Filterpapiers, werden die Eigenschaften der Filter wesentlich verbessert.

- 15 Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung derart, daß das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff bis zu einem in Aminomethansäureestergruppen (Carbamidgruppen) gebundenen Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % carbamidiert und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat bis zu einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 % phosphoryliert ist.

- Aus so modifiziertem cellulosehaltigem Material hergestellte Filter besitzen außer
20 einer hohen Filterkapazität zusätzlich noch die besonderen Eigenschaften, Härtebildner sowie toxische und geschmacksbeeinträchtigende Schwermetalle zu binden. Durch diese Behandlung wird auch eine verbesserte Quellbarkeit der Cellulosefasern und dadurch ein breiteres Anwendungsgebiet für die Filter erreicht. Diese können bevorzugt zur Abtrennung mechanischer Verunreinigungen aus
25 Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt werden. Im Falle zu filtrierender wäßriger Lösungen besitzen die Filter die vorteilhafte Eigenschaft, die Kationen ionenbildender Verunreinigungen gegen Natrium oder Ammoniumionen auszutauschen.

- Aufgenommen werden insbesondere mehrwertige Kationen (Härtebildner, Schwermetalle usw.) aber auch kationische Tenside, quarternäre organische
30 Ammoniumverbindungen usw.. Andere Einsatzgebiete sind die Entstaubung, Wassertechnik, insbesondere in Wasserleitungen, als Luft-, Kaffee-, Rauch- oder Staubfilter.

- Aus den behandelten Cellulosefasern können in an sich bekannter Weise Filterpapier oder papierartiger Vliesstoff entweder ausschließlich aus Cellulosefasern oder in
35 Abmischungen mit anderen geeigneten Ausgangsstoffen für derartige Filter, wie z.B. Kunststoffen oder Glasfasern, hergestellt werden.

Aus dem Filterpapier oder dem papierartigen Vliesstoff können dann unterschiedliche Arten von Filtern produziert werden, wie z.B. Filtertüten oder Patronenfilter. Die Filter

werden in der Regel als Einwegfilter verwendet. Filter, die ausschließlich aus Cellulose und/oder dem erfindungsgemäß modifizierten cellulosehaltigen Material bestehen, haben den Vorteil, daß sie biologisch vollständig abbaubar sind.

Als Cellulosefasern können alle für die Papierherstellung geeigneten Fasern mit einem hohen Cellulosegehalt, wie z.B. Baumwoll-Linters, Sulfat- und Sulfit-Zellstoffe aus verschiedenen Hölzern, Recyclingfasern aus Altpapier, eingesetzt werden.

Hinsichtlich der durchzuführenden Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktionen ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- 10 - Behandlung des gesamten cellulosehaltigen Ausgangsmaterials vor der Herstellung des Filterpapiers oder des papierhaltigen Vliesstoffes;
 - Behandlung einer Teilmenge des erforderlichen Ausgangsmaterials an Cellulose vor der Herstellung des Filterpapiers bzw. des papierartigen Vliesstoffes und nachfolgendem Abmischen dieser Teilmenge mit unbehandeltem cellulosehaltigem Fasermaterial und
 - 15 - Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes in an sich bekannter Art und Weise und nachträgliche Behandlung der Filterpapier- oder Vliesstoffbahn durch die Phosphorylierung und Carbamidierung.
- 20 In Abhängigkeit vom Einsatzzweck der Filter können verschiedene Phosphorylierungs- und Carbamidierungsgrade innerhalb der angegebenen Bereichsgrenzen für den Stickstoff- und den Phosphorgehalt eingestellt werden.
- Die Phosphorylierung und Carbamidierung des cellulosehaltigen Ausgangsmaterials für die Herstellung des Filterpapiers oder des papierartigen Vliesstoffes wird unter
- 25 folgenden Bedingungen durchgeführt.
- Wesentlich ist, daß das cellulosehaltige Fasermaterial vor der Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion in eine besonders reaktionsfähige Form gebracht wird. Diese sogenannte Aktivierung erfolgt durch Einstellen eines Feuchtigkeitsgehaltes der cellulosehaltigen Fasern auf einen Wert von über 30 % , insbesondere durch Zugabe
- 30 von Wasser. Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial hat üblicherweise bereits einen Wassergehalt von 5 bis 25 %. Um die gewünschte Aktivierung zu erreichen, ist es erforderlich, daß das cellulosehaltige Fasermaterial über einen längeren Zeitraum der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wird. Die Zeitdauer ist im wesentlichen abhängig vom bereits vorliegenden Feuchtigkeitsgehalt des Materials.
- 35 Die Reaktionspartner Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff müssen in das cellulosehaltige Material so eingemischt werden, daß diese nach Beendigung des Mischprozesses gleichmäßig verteilt vorliegen. Neben der erwähnten Aktivierung

ist besonders auf eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionspartner in dem cellulosehaltigen Fasermaterial zu achten.

Eine unbedingte Notwendigkeit der Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge bei der Zugabe der Reaktionspartner besteht nicht.

- 5 Die Aktivierung kann vorteilhaft mit dem Vermischen mit Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat kombiniert werden. Aus den zuzusetzenden Mengen an Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und der für die Aktivierung vorbestimmten Wassermenge wird gegebenenfalls unter Erwärmen bis auf eine Temperatur von 60 °C eine klare Lösung dieser Komponenten gebildet, die an
- 10 Stelle von Wasser zur Aktivierung des cellulosehaltigen Fasermaterials eingesetzt wird. Während der Aktivierungszeit muß darauf geachtet werden, daß kein Wasserverlust eintritt.

- Ein wesentlicher Verfahrensschritt besteht darin, daß vor der eigentlichen Phosphorylierung und Carbamidierung die im Reaktionsgemisch zwecks Aktivierung vorhandene
- 15 Feuchtigkeit nahezu vollständig ausgetrieben wird. Dies erfolgt durch Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen von 60 bis 100 °C und gleichzeitiges Anlegen von Vakuum. Erst wenn das Wasser abdestilliert ist, darf die nachfolgende Phosphorylierungs- und Carbamidierungsreaktion eingeleitet werden, die ebenfalls unter Vakuum durchgeführt wird.

- 20 Die Durchführung dieser Reaktion unter Vakuum führt zu einer Reihe von entscheidenden Vorteilen. Von großer Bedeutung ist die gegenüber der Durchführung unter Normaldruck möglich Absenkung der Reaktionstemperatur um etwa 40°C. Dadurch werden Nebenreaktionen von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff deutlich vermindert sowie Zersetzungsreaktionen der cellulosehaltigen
- 25 Fasermaterialien unterdrückt. So ist es möglich, die Einsatzmengen der Reaktionskomponenten Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zu verringern. Infolge der niedrigen Reaktionstemperaturen und der geringen Einsatzmengen an Phosphorsäure bzw. Ammoniumphosphat und Harnstoff wird eine schonende Behandlung des cellulosehaltigen Materials während der Durchführung der
- 30 Phosphorylierung und Carbamidierung gewährleistet. Dadurch bleiben die Strukturen und mechanischen Eigenschaften der cellulosehaltigen Fasermaterialien bei der Umsetzung weitgehend erhalten, was für die Papier- oder Vlieserzeugung sehr wichtig ist.

- Weiterhin ist es wichtig, Reaktionszeiten von mindestens 15 Minuten einzuhalten. Bei
- 35 geringeren Reaktionszeiten wird z.B. die eingesetzte Phosphorsäure unvollständig umgesetzt, und insbesondere ist der Stickstoffgehalt zu niedrig. Außerdem hat sich herausgestellt, daß nach zu langen Reaktionszeiten, d.h. oberhalb vier Stunden, die Sorptionskapazität deutlich nachläßt, wobei offensichtlich die bekannten

Kondensationsreaktionen der Phosphatgruppen untereinander zu Diphosphaten usw. ablaufen.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise auf Normaltemperatur abgekühlt, und die Verunreinigungen werden

5 ausgewaschen.

Als Phosphorsäure kann jede beliebige technische Qualität, insbesondere die handelsübliche 85 %ige, eingesetzt werden. An Stelle aller oder eines Teils der Phosphorsäure können auch äquivalente Mengen der Ammoniumphosphate eingesetzt werden. Harnstoff eignet sich vorzugsweise in prillierter Form, jedoch ist auch jede andere

10 technische Handelsware geeignet.

Entsprechend der vorgeschlagenen Verfahrensweise führen bereits geringe Einsatzmengen an Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zu Fasern mit hoher Sorptionsleistung. Dies betrifft sowohl die Sorptionskapazität als auch die Festigkeit, mit der insbesondere Schwermetalle gebunden werden.

15 Die Phosphorylierung und Carbamidierung von bereits hergestelltem bahnförmigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus cellulosehaltigem Material erfolgt unter folgenden Bedingungen. Dieses Ausgangsmaterial wird mit einer Lösung von Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1 bis 4,5 : 1 behandelt, wobei die Wassermenge so
20 eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben. Das Ausgangsmaterial kann ein- oder beidseitig durch Bestreichen mit der Lösung behandelt werden oder wird innerhalb einer taktweise arbeitenden Anlage in einem Lösungsbad getränkt.

Durch eine nachfolgende Vakuumbehandlung bei gleichzeitiger Erwärmung des
25 Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Danach erfolgt die Phosphorylierung und Carbamidierung, ebenfalls unter Vakuum und bei einer Temperatur 125 bis 155 °C, während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten.

Das phosphorylierte und carbamidierte Ausgangsmaterial wird anschließend
30 abgekühlt, phosphatfrei gewaschen und abschließend getrocknet. Aus dem modifizierten Filterpapier bzw. Vliesstoff werden dann in an sich bekannter Weise die jeweiligen Filter durch Ausstanzen, Falten und Wickeln hergestellt.

Bei Filtern, die im Trinkwasserbereich eingesetzt werden, wird vor dem Waschen und Trocknen des phosphorylierten und carbamidierten cellulosehaltigen Materials die
35 vorliegende Ammonium-Form durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung in die Natrium-Form überführt. Die Behandlung erfolgt entweder an modifizierten Fasern vor der eigentlichen Papierherstellung oder an dem modifizierten Filterpapier bzw. dem Vliesstoff.

Beispiel 1

- 100 g als pappartige Bahnen vorliegende Baumwoll-Linters (Linters 503 der Fa. Buckeye Mephis) wurden in Stücke zerschnitten und mit einer bei 60 °C erzeugten Lösung aus 74,7 ml Wasser, 61,4g 85 %iger Phosphorsäure und 111,3 g Harnstoff in einer Schale übergossen und des öfteren umgeschwenkt. Nachdem die Lösung vollständig und gleichmäßig aufgesogen war, wurde luftdicht abgedeckt und eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde die Schale in einen Vakuumtrockenschrank gestellt, ein Vakuum von 40 Torr angelegt und bei 90 bis 100 °C getrocknet. Als kein Wasserdampf mehr abzusaugen war, wurde die Temperatur auf 140 °C gesteigert und 1,5 Stunden gehalten, wobei das Vakuum aufrechterhalten wurde. Es ergaben sich 191,8 g eines äußerlich unveränderten Reaktionsproduktes, das in Wasser angerührt, abfiltriert und bis zur Phosphatfreiheit des Waschwassers gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, wobei sich 149,3 g Ausbeute ergaben.
- Eine Probe des so gewonnenen Fasermaterials wurde durch Waschen mit konzentrierter Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form überführt, salzfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Die Elementaranalyse dieser Probe ergab einen Phosphorgehalt von 5,6 % und einen Stickstoffgehalt von 1,3 %.
- Das so hergestellte Fasermaterial wurden nachfolgend auf seine Sorptions-eigenschaften untersucht.
- Die Bestimmung der Sorptionsgleichgewichtsdaten erfolgte nach folgender Methode:
- 250 ml Maßkolben wurden mit den Faserproben (0,1 bis 0,025 g) und jeweils 1 bis 5 ml m/10 Lösungen von Salzen der Metalle Cu, und Ca beschickt, aufgefüllt, mit Magnetrührstab versehen und 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Absitzen wurden die Lösungen dekantiert, ihr pH bestimmt und komplexometrisch ihr Metallgehalt ermittelt. Aus den so erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung und der durch die Zugabe von Metallsalzlösungen festgelegten Ausgangskonzentrationen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen an der Faser errechnet. Durch Zugabe entsprechender Mengen Salpetersäure vor dem Auffüllen der Maßkolben wurde pH = 4,5 bei der Sorption eingestellt. Mehrere Kontrollmessungen der Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ergaben Abweichungen im Bereich der Meßgenauigkeit und bestätigten so die Verlässlichkeit komplexometrischer Analysen bei den Sorptionsuntersuchungen.

Die so ermittelte Sorptions-Kapazitäten betrug für Kupfer 100,1 mg Cu/g Faser und für Calcium 62,9 mg Ca / g Faser.

Die Festigkeit der Sorption wurde an Hand der Gleichgewichtsdaten bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen (unter 10 mg/l) in der Lösung bestimmt (ebenfalls bei
5 Zimmertemperatur und pH 4,5). Zur besseren Übersichtlichkeit der Daten wurde der an sich übliche metallspezifische Gleichgewichtskoeffizient K_{Me} nach der Formel

$$K_{Me} = C_s / C_l$$

10 berechnet.

Dabei ist C_s die Gleichgewichtsmetallkonzentration im Sorbens in mg/g und C_l die Gleichgewichtskonzentration an Metall in der Lösung in mg/l.

Für die Faserprobe ergab sich

15 $K_{Cu} = 47 \text{ l / g}$

Die Faserprobe wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unbehandelter Baumwoll-Linters vermischt und in herkömmlicher Weise zu einem Filterpapier verarbeitet. Ein 1,5 g schweres Stück (12 cm Durchmesser) davon wurde zum Filtrieren von einem
20 Liter eines Leitungswassers mit 10,1 °dH und einem Kupfergehalt von 0,3 mg /l benutzt. Es resultierte ein Filtrat mit 0,4 °dH und einem Kupfergehalt von 0,01 mg/l.

Beispiel 2

25

100 g Filterpapier bestehend aus Fichtenzellstoff für Laborzwecke, die als Blätter im A4-Format vorlagen, wurden auf eine Unterlage gelegt und gleichmäßig mit einer Lösung von 28,3 g Ammoniumphosphat und 50,9 g Harnstoff in 126 ml Wasser
30 bestrichen, wobei die gesamte Lösungsmenge verbraucht wurde. Nach 30 Minuten wurden die Unterlagen mit den Blättern in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, ein Vakuum von 50 Torr angelegt und durch Erwärmen auf 100 °C alles Wasser ausgetrieben. Es wurde binnen 30 Minuten auf 155 °C erhitzt, diese Temperatur 30 Minuten gehalten, dann rasch belüftet und abgekühlt. Es resultierten 137,7 g Produkt,
35 das durch vorsichtiges Waschen unter Erhalt der ursprünglichen Form phosphatfrei gewaschen werden konnte. Nach dem Trocknen der Blätter bei 110 °C im normalen Trockenschrank resultierten 121,0 g behandeltes Filterpapier.

Die Elementaranalyse nach dem Überführen in die Na-Form wie in Beispiel 1 ergab einen Phosphorgehalt von 3,3 % und einen Stickstoffgehalt von 1,9 %.

Die analog Beispiel 1 ermittelte Sorptionskapazität ergab für Kupfer 66,7 mg Cu / g Filter und für Calcium 44,1 mg Ca / g Filter. Der Gleichgewichtskoeffizient für Kupfer

5 beträgt

$$K_{Cu} = 46 \text{ l / g.}$$

Durch einen aus dem Produkt geschnittenen Rundfilter von 10 cm Durchmesser mit

10 einem Gewicht von 1,9 g wurde 1 Liter Leitungswasser mit einer Härte von 16,2 °dH und 0,1 mg Kupfer / l filtriert. Das Filtrat wies nur noch eine Härte von 4,6 °dH auf und der Kupfergehalt war auf 0,005 mg Cu / l gesunken.

Patentansprüche

1. Filter aus Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff, die teilweise oder vollständig
5 aus faserförmigem cellulosehaltigem Material bestehen, dadurch gekennzeichnet,
daß das cellulosehaltige Material zumindest teilweise mit Harnstoff carbamidiert
und mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat phosphoryliert ist, bis zu einem
in Form von Carbamidgruppen vorliegenden Stickstoffgehalt von 1 bis 4 % und
10 einem Phosphorgehalt von 3 bis 8 %.
2. Verfahren zur Herstellung von Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus faser-
förmigem cellulosehaltigem Material für Filter nach Anspruch 1, gekennzeichnet
durch folgende Verfahrensschritte:
- 15 a) Aktivierung des cellulosehaltigen Materials, indem dieses auf einen Feuchtig-
keitsgehalt von 30 bis 100 % eingestellt wird und dieser während einer
Zeitdauer von mindestens einer Stunde aufrechterhalten wird,
- 20 b) Zugabe von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in einer Menge von 1
bis 8 Mol je kg wasserfreiem cellulosehaltigem Material,
- c) Zugabe von Harnstoff in einem Molverhältnis zu Phosphorsäure oder
Ammoniumphosphat von 2,5:1 bis 4,5:1,
- 25 d) Vermischen der Komponenten Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammonium-
phosphat mit dem aktivierten cellulosehaltigen Material, solange bis die
Komponenten gleichmäßig verteilt sind,
- 30 e) Verdampfen der in dem gemäß den Verfahrensschritten a) bis d) gebildeten
Gemisch enthaltenen Feuchtigkeit durch Erhitzen des Gemisches auf eine
Temperatur von 60 bis 100 °C bei gleichzeitigem Anlegen eines Vakuums,
- 35 f) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung durch Erhitzen des
Gemisches auf eine Temperatur von 125 bis 145 °C bei gleichzeitigem Anlegen
eines Vakuums unter Einhaltung einer Reaktionszeit von ein bis vier Stunden
und

g) Abkühlung des Reaktionsproduktes auf Normaltemperatur und Auswaschen der Verunreinigungen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung des
5 cellulosehaltigen Materials diesem eine vorbestimmte Menge an Wasser zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem
10 aktivierten cellulosehaltigen Material zuerst die Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat zugesetzt und gleichmäßig verteilt wird und anschließend der Harnstoff.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Mischzeiten zum Einmischen der Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und
des Harnstoffes jeweils mindestens 15 min betragen.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und Harnstoff bei Raumtemperatur mit dem cellulosehaltigen Material vermischt werden.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder Harnstoff mit der zur Aktivierung bestimmten Wassermenge vermischt werden und die so erhaltende Lösung zur Aktivierung mit dem cellulosehaltigen Material vermischt wird.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen der Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und/oder des Harnstoffes mit dem Wasser unter Erwärmen auf Temperaturen bis zu 60 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das
30 cellulosehaltige Material vor der Aktivierung auf die Temperatur der Lösung von Harnstoff und/oder Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Wasser erwärmt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das
35 cellulosehaltige Material aus einem Gemisch verschiedener Materialien gebildet wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff aus faserförmigem cellulosehaltigem Material für Filter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- 5 a) Herstellung von cellulosehaltigem Filterpapier oder papierartigem Vliesstoff als bahn- oder blattförmiges Ausgangsmaterial in an sich bekannter Weise,
- b) Behandeln des nach Verfahrensschritt a) erhaltenen Ausgangsmaterials mit einer Lösung von Harnstoff und Phosphorsäure und/oder Ammoniumphosphat in Wasser in einem Molverhältnis Harnstoff zu Phosphor von 2,5 : 1
10 bis 4,5 : 1, wobei die Wassermenge so eingestellt wird, daß im cellulosehaltigen Ausgangsmaterial 1 bis 8 Mol Phosphor je kg Cellulose verbleiben,
- c) einer nachfolgenden Vakuumbehandlung und Erwärmung des Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C, um das Wasser vollständig auszutreiben,
15
- d) Durchführung einer Phosphorylierung und Carbamidierung des gemäß den Verfahrensschritten b) und c) behandelten Ausgangsmaterials bei einer Temperatur von 125 bis 155 °C unter Vakuum und während einer Reaktionszeit von mindestens 15 Minuten und
20
- e) anschließendem Abkühlen und phosphatfrei Waschen und abschließendem Trocknen des behandelten Ausgangsmaterials.
25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das angelegte Vakuum auf einen Wert von 50 bis 200 Torr eingestellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das phosphorylierte und carbamidierte cellulosehaltige Fasermaterial vor dem Waschen und Trocknen durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung von der Ammonium-Form in die Natrium-Form umgewandelt wird.
30

PCT/EP 00/04589

IPC 7 B01D39/04 D21H27/08 B01J41/16

IPC 7 B01D D21H B01J

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

A	GB 838 973 A (W. & R. BALSTON LTD.) 22 June 1960 (1960-06-22) page 1, line 8 - line 63; claims 1-15	1-3, 6-11, 13
---	---	------------------

A,P	WO 99 28372 A (EISU) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-16	1-3
-----	--	-----

A	US 3 658 790 A (L.J.BERNARDIN) 25 April 1972 (1972-04-25) claim 1: example 1	1,2
---	--	-----

A	GB 899 284 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 20 June 1962 (1962-06-20) the whole document	2
---	--	---

-/-

☒ Patent family members are listed in annex.

"&" document member of the same patent family

17/10/2000

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04589

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 914 421 A (SPONCEL LTD) 2 January 1963 (1963-01-02) the whole document</p>	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 838973	A		NONE	
WO 9928372	A	10-06-1999	DE 19753196 A	08-07-1999
			DE 19850286 A	04-05-2000
			AU 1869099 A	16-06-1999
			EP 1036109 A	20-09-2000
			NO 20002770 A	28-07-2000
US 3658790	A	25-04-1972	NONE	
GB 899284	A		NONE	
GB 914421	A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04589

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D39/04 D21H27/08 B01J41/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D D21H B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 838 973 A (W. & R. BALSTON LTD.) 22. Juni 1960 (1960-06-22) Seite 1, Zeile 8 - Zeile 63; Ansprüche 1-15	1-3, 6-11,13
A,P	WO 99 28372 A (EISU) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-16	1-3
A	US 3 658 790 A (L.J. BERNARDIN) 25. April 1972 (1972-04-25) Anspruch 1; Beispiel 1	1,2
A	GB 899 284 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 20. Juni 1962 (1962-06-20) das ganze Dokument	2
	—/—	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

PCT/EP 00/04589

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP. 00/04589

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 838973 A		KEINE	
WO 9928372 A	10-06-1999	DE 19753196 A	08-07-1999
		DE 19850286 A	04-05-2000
		AU 1869099 A	16-06-1999
		EP 1036109 A	20-09-2000
		NO 20002770 A	28-07-2000
US 3658790 A	25-04-1972	KEINE	
GB 899284 A		KEINE	
GB 914421 A		KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)